



Order Patent

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 200221691

(43) Date of publication of application: 02.08.1

(51) Int. Cl. H05B 33/22

C09K 11/06, H05B 33/12, H05B 33/14

(21) Application number: 2001008284

(22) Date of filing: 16.01.2001

(71) Applicant: TOYOTA CENTRAL RES & D
LAB INC

(72) Inventor: ISHII MASAHICO

NODA KOJI

MIURA ATSUSHI

OWAKI TAKESHI

TAGA YASUNORI

TANAKA HIROMITSU

(54) ORGANIC ELECTRIC FIELD LIGHT-EMITTING
ELEMENT

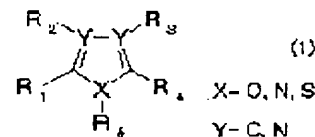
(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a superior white light emitting organic EL element.

SOLUTION: This has at least an organic light-emitting layer and an electron transport layer wherein a compound shown in the formula (1) is used. As for the compound of the electron transport layer, the energy gap obtained from an optic absorption end is 3.0 eV or more, and the absolute value of HOMO level is larger than that of the HOMO level of light-emitting material of the neighboring organic light-emitting layer (the blue light-emitting layer). The light-emitting layer has a laminated structure of blue light-emitting layer of emission wavelength of 400 to 500 nm and a light-emitting

layer of emission wavelength of 550 to 600 nm complimentary color relationship to this blue. By the electron transport layer exerts a high positive black function, blue light-emitting efficiency and blue color purity can be improved, and a white light emission is obtained. If a single layer blue color light-emitting layer and the electron transport layer are combined, a blue light-emitting EL element of a high color purity can be realized.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

* R₁とR₂及びR₃とR₄、R₅とR₆は環を巻いても良い

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-216969

(P2002-216969A)

(43) 公開日 平成14年8月2日(2002.8.2)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-コ-ト* (参考)
H 0 5 B 33/22		H 0 5 B 33/22	B 3 K 0 0 7
C 0 9 K 11/06	6 1 0	C 0 9 K 11/06	6 1 0
	6 9 0		6 9 0
H 0 5 B 33/12		H 0 5 B 33/12	C
33/14		33/14	B
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 11 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-8284(P2001-8284)

(22) 出願日 平成13年1月16日(2001.1.16)

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1

(72) 発明者 石井 昌彦

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 野田 浩司

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(74) 代理人 100075258

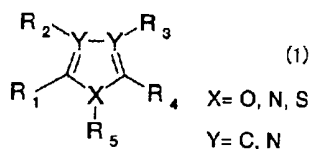
弁理士 吉田 研二 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 有機電界発光素子

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 優れた白色発光有機EL素子を提供する。

【解決手段】 陽極と陰極との間に、少なくとも有機発
光層と化学式(1)* R₁とR₂及びR₃とR₄、R₂とR₃は環を巻いても良い。

で示される化合物を用いた電子輸送層を備える。電子輸送層の化合物は、光学吸収端から求めたエネルギーギャップが3.0eV以上で、HOMO準位の絶対値が隣接する有機発光層(青色発光層)の発光材料のHOMO準位の絶対値より大きい。発光層は、400~500nmの発光波長の青色発光層と、この青と補色関係にある550~600nmの発光波長の発光層の積層構造である。電子輸送層が、高い正孔ブロック機能を発揮するので青色発光効率が増大し、青色純度を向上でき、良好な白色発光が得られる。青色発光層単層と上記電子輸送層

を組み合わせれば、色純度の高い青色発光有機EL素子を実現できる。

料の場合、真空蒸着法により各色の蛍光色素を同一発光層中にドーピングすることは可能であるが、同時に多数の蒸着源の蒸着速度を制御して各色のドーピング量を調整しなければならず、このような制御は実際の量産には不向きである可能性が高い。

【0007】次に、上記(ii)のように2波長の補色を用いる場合には、各色の発光層を2層積層する方法と、一つの発光層で2色の発光を得る方法がある。いずれの方法においても、3色の発光層を積層する方法に比べて、白色の色ずれが起きにくく、かつ、発光効率が高いという利点を有する。

【0008】しかし上記2色の補色を利用する場合において、青緑と赤色の組み合わせを採用すると、現在提案されている多くの赤色色素では、正孔輸送層中にドーピングして用いる場合に、その蛍光ピークが短波長側にシフトしてしまう。従って、赤色発光が得られなくなり、結果として白色の色ずれが発生するという問題がある。

【0009】黄色で安定な発光を示すことが知られているルブレンを用いることで実用的な耐久性を有する素子を得ることができる。このルブレンを用いて白色発光素子を得るためには、同時に純度の高い青色発光が要求される。しかし、しばしば青色発光層と接する電子輸送層にAlqが用いられるため、この電子輸送層のAlqに起因した緑色発光が生じてしまい、純度の高い青色発光を得ることが困難であり、やはり結果として色ずれなく白色発光を実現することが難しい。

【0010】特開平7-41759号公報、特開平11-204259号公報、特開平11-273876号公報には、青色発光層と電子輸送層との間に正孔ブロッキング層を設けることで、正孔の電子輸送層中への流入を抑制し、再結合が発光層のみで高率よく起きるようにして青色の純度を向上させることについて開示がある。また、正孔ブロッキング層を挿入した白色発光素子についても特開平11-329734号公報に開示されている。

【発明が解決しようとする課題】上述のような正孔ブロッキング層の存在は、青色発光の純度向上、発光効率向上に寄与することができると考えられる。しかしながら、できる限り少ない工程で効率的に素子を作成することが素子の量産には欠くことのできない条件であり、発光層と電子輸送層との間に正孔ブロッキング層を挿入することによりその分子構成は複雑になり、製造コストの上昇も避けられず問題である。

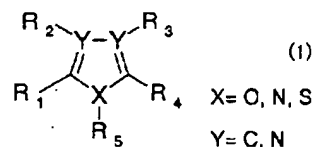
【0011】本発明は、上記課題を解決するためになされてものであり、発光効率が高くかつ色純度の高い青色発光、或いは他の補色との組み合わせにより白色発光を示し、生産性の高い有機EL素子を実現することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するた

め、本発明は、電極間に少なくとも有機発光層及び有機電子輸送層を備える有機電界発光素子であって、前記電子輸送層に、下記化学式(1)

【化4】



* R₁とR₂及びR₃とR₄、R₂とR₃は環を巻いても良い。

で表され、光学吸収端から求めたエネルギーギャップが3.0eV以上の有機化合物を含有する。また、このような構成において、素子は白色又は青色発光性を示す。

【0013】或いは、上記化学式(1)の化合物は、最高占有分子軌道準位の絶対値が前記有機発光層の発光材料の最高占有分子軌道準位の絶対値より大きい特性を備える。

【0014】以上のように化学式(1)で表される有機化合物を電子輸送層に用いることで、この電子輸送層は、高い電子輸送性だけでなく、高い正孔ブロック機能を発揮し、これにより青色発光色の効率が増すと共に、青色の色純度を向上させることが可能となる(緑色発光成分が低減する)。このことにより、赤色に比べて波長の短い黄色～橙色発光との組合せることで、良好な白色発光を得ることができる。

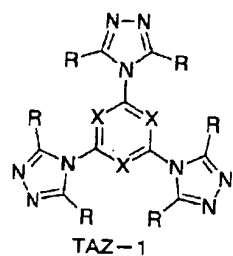
【0015】化学式(1)で表される骨格を有する有機化合物の多くは高い電子輸送性を示すことが知られている。電子輸送材料として一般的なAlqを用いた場合には、Alqのバンドギャップが2.7eV程度であるため、正孔が発光層中で再結合しきらずに電子輸送層中にも流入し電子と再結合するため、電子輸送層からの緑色発光も生じてしまう。しかし、上述のように化学式

(1)で表される有機化合物を電子輸送層として用いた場合には、別途正孔ブロッキング層を設けなくとも、正孔が電子輸送層へ流入することを防止でき、効率よく発光層中で電子と正孔とを再結合させることができる。

【0016】本発明の他の特徴は、上記有機EL素子において、前記有機発光層は、550～600nmの黄色～橙色発光を示す発光層と、400～500nmの青色発光を示す発光層との積層構造を備えることである。このような補色関係にある色の光を発する発光層を積層し、かつ上述のように高い正孔ブロッキング能力を備えた電子輸送層を設けることで、高効率かつ色ずれなく白色発光を得ることができる。

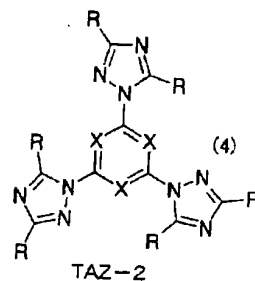
【0017】また、化学式(1)に示す有機化合物を含む電子輸送層は、発光層、特に青色発光層と陰極との間に設けることが好適である。このような構成とすることで正孔ブロック機能が発揮されて、発光色(青色)の色純度が向上し、かつ、発光効率も向上する。

【0018】本発明の他の特徴は、上記有機EL素子に

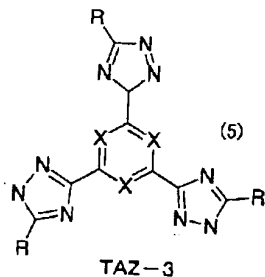


(3)

X = C or N

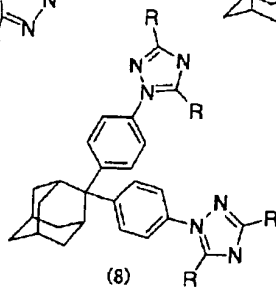
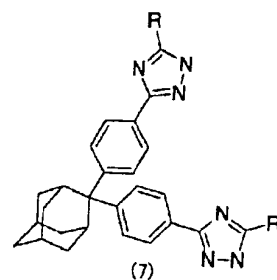
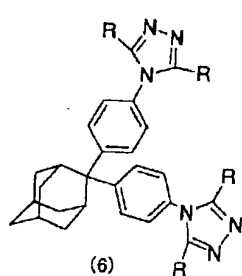


(4)

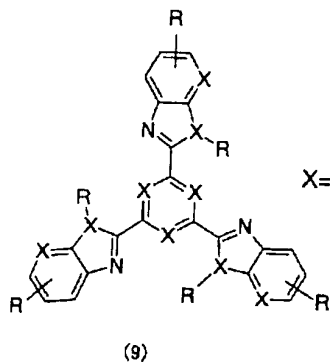


(5)

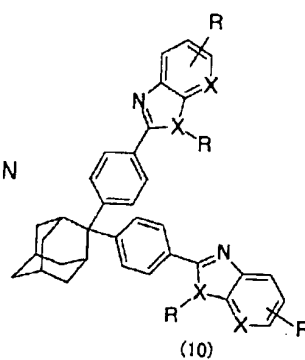
【化8】



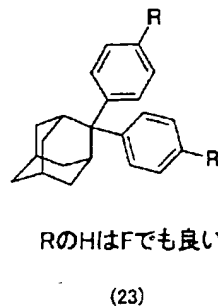
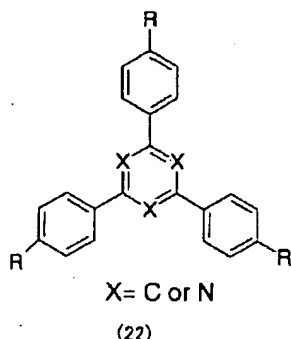
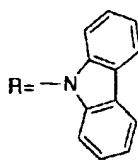
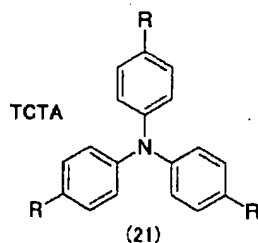
【化9】



X = C or N



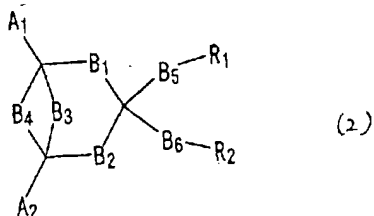
【化10】



に示されるようなカルバゾール系化合物を適用することも可能である。

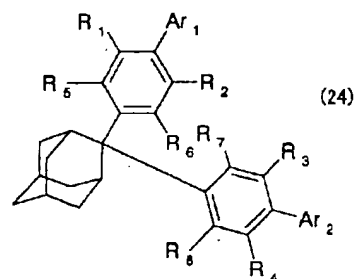
【0029】また、上記のような材料を用いた電子輸送層28と共に本実施形態1の白色発光素子を実現可能な青色発光層26の材料は、上述のとおりそのHOMO準位が電子輸送層28の材料のHOMO準位より小さければいかなる青色発光材料でも採用可能である。上述のように電子輸送層28として、その光学吸収端から求めたエネルギーギャップが3.0 eV以上であるような化合物を用いれば、通常材料を用いた青色発光層26のHOMO準位より深いHOMO準位となり、その発光層26の発光効率、発光色純度の向上に寄与する。青色発光材料としては、一例を挙げると、下記一般式(2)

【化13】



で示されるような化合物が採用できる。但し、式(2)において、A1及びA2は置換基、B1～B6は直接結合しているかまたは2官能性の置換基、R1及びR2は発光性機能を有する機能単位である。また、この式(2)の内、特に、化学式(24)

【化14】



に示されるようなアダマンタン誘導体化合物などを採用することで、非常に高効率で色純度の高い青色発光層を実現できる。なお、式(24)中、R1～R8は置換基、Ar1及びAr2は発光性機能を有する機能単位である。

【0030】発光層24は、上記青色発光層26からの青色光(400 nm～500 nm程度)と補色関係にある波長(550 nm～600 nm程度)の発光を示す材料であれば特に限定されない。一例を挙げれば、ルブレンを用いることができる。

【0031】なお、以上においては、積層構造の有機発光層30として、青色発光層26、黄色発光層24を例に挙げて説明したが、補色関係にあれば各発光層での発光色はこれら青と黄色には限られない。そしてその場合においても、陰極と発光層との間に上述のように正孔ブロック機能を備えた電子輸送層を設けることで良好な特性の白色発光素子を実現することができる。また、有機発光層30は、積層構造により白色発光を実現する構成に限らず、例えば青色発光層中に黄色発光材料をドーピングし、単一層にて加色による白色光を得る構成を採用してもよい。この場合においても、正孔ブロック機能を備えた上記電子輸送層をその発光層と陰極との間に設けることで発光効率の向上と、色ずれの防止をすることが

後、エポキシ樹脂を用いて金属製の封止キャップの端部を透明電極の表面に接着し密封した。

【0040】作成した素子の1画素の発光面積は $2.5 \times 2.5 \text{ mm}$ である。

【0041】この素子に 11 mA/cm^2 の直流電流を流したところ、 470 cd/m^2 の発光を得た。発光色は、CIE色度座標において $X=0.329$, $Y=0.402$ の白色であった。

【0042】(比較例1) 比較例として、電子輸送層28の部分にAlqを用いた以外は、上記実施例1と同じ構造の素子を作製した。この素子に 11 mA/cm^2 の直流電流を流したところ、 450 cd/m^2 の発光を得た。発光色は、CIE色度座標において $X=0.383$, $Y=0.474$ であり、黄白色であった。

【0043】図3に、実施例1および比較例1で作製された素子から得られた発光色のCIE色度座標を示す。比較例1と同様の素子構造でありながら、電子輸送層28にTPBIを用いたことで、実施例1の方が良好な白色発光を示した。

【0044】実施例1では、化学式(1)で表される基本骨格を持つ有機材料を電子輸送層として、TPBIを使用した。これだけに限定されるものではない。具体的には、上述の化学式(3)～(13)、(21)～(23)に示すようないずれの化合物をも使用することも可能である。また、青色発光層には、本実施例では化学式(26)で表される有機化合物を用いたが他のアダマンタン化合物の他、 $400 \text{ nm} \sim 500 \text{ nm}$ に発光スペクトルのピークを有する他の有機化合物を使用しても、同様の効果が得られる。また、本実施例1では、色素をドーピングすることなく青色発光を得たが、青色発光層において色素をドーピングした構成を採用してもよい。陰極14にはLiF/Al電極を用いたが、アルカリフッ化物、アルカリ酸化物あるいは金属をドーピングした有機層を電子注入層として用いても良い。一方、ホール輸送層22と陽極12の間にCuPcをホール注入層20として用いたが、スターバーストアミン(阪大 城田先生ら)、バナジウム酸化物等を正孔注入層として用いても良い。

【0045】(実施例2)次に、実施例2に係る青色発光素子について説明する。素子構成は上述の図2と同じである。

【0046】ITOの透明電極12が予め形成されているガラス基板10上に、真空蒸着(真空度: $3 \times 10^{-7} \text{ Torr}$)により、正孔注入層(CuPc)20を 10 nm 、正孔輸送層(TPTE)22を 30 nm 堆積した。その後、青色発光層40として実施例1と同様に化学式(26)で表される有機化合物を 40 nm 蒸着した。

【0047】さらに、電子輸送層28として、上記化学式(27)で表される有機材料2, 2', 2'' -

(1, 3, 5-フェニレン)トリス[1-フェニル-1H-ベンズイミダゾール](TPBI)を 40 nm 蒸着した。

【0048】さらにこの後、LiFを 0.5 nm 、Alを 150 nm 蒸着し金属電極14を形成し、素子部を作製した。

【0049】この素子部が形成されたものを、高真空排気したチャンバーに搬送し、チャンバー内を窒素置換した後、エポキシ樹脂を用いて金属製の封止キャップの端部を透明電極の表面に接着し密封した。得られた素子の1画素の発光面積は $2.5 \times 2.5 \text{ mm}$ である。

【0050】この素子に 11 mA/cm^2 の直流電流を流したところ、 210 cd/m^2 の発光を得た。発光色は、CIE色度座標において $X=0.174$, $Y=0.181$ であった。この実施例2に係るELスペクトルを図4に示す。 450 nm 付近のピークが化学式(26)に示した有機化合物からの発光ピークであるが、これ以外に、 420 nm 付近にもピークが観測されるが、これは正孔輸送層に用いた上記化学式(24)に示すようなTPTEからの発光のピークである。

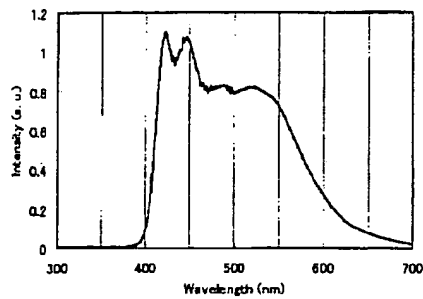
【0051】(比較例2)比較例として、電子輸送層の部分にAlqを用いた以外は、上記実施例2と同じ構造の素子を作製した。この素子に 11 mA/cm^2 の直流電流を流したところ、 205 cd/m^2 の発光を得た。発光色は、CIE色度座標において $X=0.230$, $Y=0.294$ であり、青白色であった。ELスペクトルを図5に示す。 450 nm および 420 nm 付近のピークの現れ方は、図4の実施例2の場合と同じであるが、本比較例2では $520 \sim 30 \text{ nm}$ にピークをもつブロードな肩がみられる。これは、電子輸送層に用いたAlqからの発光である。

【0052】このように、一般的な電子輸送材料であるAlqを電子輸送層に用いた場合、Alqからの発光も生じてしまい、純粋な青色発光を得ることができない。

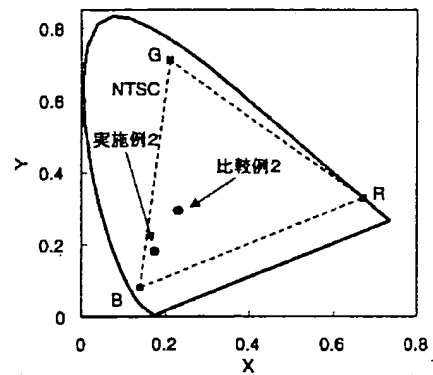
【0053】図6に、実施例2および比較例2で作製された素子から得られた発光色のCIE色度座標を示しており、図6から明らかなように本実施形態2の有機EL素子により比較例2よりも色純度の高い青色発光が実現されていることがわかる。

【0054】上述のように現在までに提案されている青色発光材料の多くは、融点及びTgが低い材料が多く、また化学的にも十分安定とは言えない。これに対してアダマンタン誘導体化合物は、融点及びTgが高い。このように優れた材料であるアダマンタン誘導体化合物を青色発光層に用いた場合であっても、電子輸送層にAlqを用いると、上記比較例2に示すようにAlqからの発光も生じてしまい、純度のよい青色発光を得ることができない。純度のよい青色発光を実現するためには、正孔ブロッキング層を別途設ける必要が生ずるが、それでは、素子構造が複雑になってしまう。

【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 三浦 篤志
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内
(72)発明者 大脇 健史
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72)発明者 多賀 康訓
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内
(72)発明者 田中 洋充
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番
地の1 株式会社豊田中央研究所内

Fターム(参考) 3K007 AB03 AB04 BB01 BB04 CA01
CB01 DA01 DB03 EB00

THIS PAGE BLANK (USPTO)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)